

## TRAITE COOPERATION EN MATIE DE BREVETS

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION  
(règle 61.2 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année) 10 août 1999 (10.08.99)	Destinataire:  Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE  en sa qualité d'office élu
Demande internationale no PCT/FR98/02831	Référence du dossier du déposant ou du mandataire OA98013/SG
Date du dépôt international (jour/mois/année) 22 décembre 1998 (22.12.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 13 janvier 1998 (13.01.98)
Déposant LANG, Gérard etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

25 juin 1999 (25.06.99)

dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection  a été faite n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé  Antonia Muller  no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	--

**THIS PAGE BLANK (USPS)**

## TRAITE DE L'OPERATION EN MATIERE DE REVETS

## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 0A98013/SG	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° PCT/FR 98/ 02831	Date du dépôt international(jour/mois/année) 22/12/1998	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 13/01/1998
Déposant L'OREAL et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. **Base du rapport**

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2.  Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3.  Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXIDATION DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT UNE LACCASE ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION**

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des **dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

suggérée par le déposant.

parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

Aucune des figures  
n'est à publier.

**THIS PAGE BLANK (USPS)**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande Internationale No

CT/FR 98/02831

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-3, 23-31
X	DATABASE WPI Week 9750 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 97-545467 XP002084903 "Composition for hair dyeing-contains laccase and developing substance consisting of e.g. 3,4-di:amino-benz-hydrazide" A voir abrégé & JP 09 263522 A (LION CORP) 7 octobre 1997 ---	1,7,29

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sierra Gonzalez, M

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 98/02831

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-31
Y	WO 97 39727 A (RONDEAU CHRISTINE ;OREAL (FR); ZEMORI NICOLE (FR)) 30 octobre 1997 voir le document en entier ---	1-31
A	WO 97 23685 A (NOVONORDISK AS ;NOVO NORDISK BIOCHEM NORTH AME (US)) 3 juillet 1997 voir le document en entier ---	1-31
A	EP 0 728 466 A (OREAL) 28 août 1996 voir le document en entier -----	1-31

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02831

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2694018	A	28-01-1994	NONE		
EP 0504005	A	16-09-1992	FR 2673534 A	11-09-1992	
			AT 121931 T	15-05-1995	
			CA 2061826 A	09-09-1992	
			DE 69202290 D	08-06-1995	
			DE 69202290 T	09-11-1995	
			ES 2072720 T	16-07-1995	
			JP 6172145 A	21-06-1994	
WO 9739727	A	30-10-1997	AU 702956 B	11-03-1999	
			AU 2641797 A	12-11-1997	
			CZ 9803144 A	17-02-1999	
			EP 0895472 A	10-02-1999	
WO 9723685	A	03-07-1997	AU 1349397 A	17-07-1997	
			AU 1687797 A	17-07-1997	
			EP 0870082 A	14-10-1998	
			EP 0873444 A	28-10-1998	
			PL 327290 A	07-12-1998	
			PL 327306 A	07-12-1998	
			WO 9723684 A	03-07-1997	
EP 0728466	A	28-08-1996	FR 2730923 A	30-08-1996	
			CN 1137374 A	11-12-1996	
			JP 2710605 B	10-02-1998	
			JP 8245347 A	24-09-1996	
			US 5769903 A	23-06-1998	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

XP-002084903

1/1 - (C) WPI / DERWENT  
AN - 97-545467 £50!  
AP - JP960104306 960329  
PR - JP960104306 960329  
TI - Composition for hair dyeing - contains laccase and developing substance consisting of e.g. 3,4-di:amino-benz-hydrazide  
IW - COMPOSITION HAIR DYE CONTAIN LACCASE DEVELOP SUBSTANCE CONSIST DI AMINO BENZO HYDRAZIDE  
PA - (LIOY ) LION CORP  
PN - JP9263522 A 971007 DW9750 A61K7/13 008pp  
ORD - 1997-10-07  
IC - A61K7/13  
FS - CPI  
DC - A96 D21 E19  
AB - J09263522 The composition contains laccase and developing substance consisting of one or more compound selected from 3,4-diamino-benz-hydrazide, 3-amino-4-hydroxybenz-hydrazide, 3-hydroxytyramine, 4,5-diamino-6-hydroxypyrimidine, 3,4-diamino-hydroxy-pyrazole, catechin, catechin polymer, epi-catechin and epi-catechin polymer.  
- ADVANTAGE - The composition has good hair colouring force while giving no hazardous influence on human body or hair.  
- (Dwg. 0/0)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/36039</b>  (43) Date de publication internationale: 22 juillet 1999 (22.07.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02831</p> <p>(22) Date de dépôt international: 22 décembre 1998 (22.12.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/00258 13 janvier 1998 (13.01.98) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): LANG, Gérard [FR/FR]; 51B, rue Robert Thomas, F-95390 Saint Prix (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 13, rue du Pré Roussel, F-78480 Verneuil sur Seine (FR).</p> <p>(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal – DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: KERATINOUS FIBRE OXIDATION DYEING COMPOSITION CONTAINING A LACCASE AND DYEING METHOD USING SAME</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT UNE LACCASE ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a ready-to-use composition for oxidation dyeing of keratinous fibres, and in particular human keratinous fibres such as hair comprising, in a suitable dyeing medium, at least a heterocyclic oxidation colouring agent, and at least an enzyme such as laccase, as well as the dyeing method using said composition.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation hétérocyclique, et au moins une enzyme de type laccase, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT UNE LACCASE ET  
PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres  
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un  
colorant d'oxydation hétérocyclique, et au moins une enzyme de type laccase,  
ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
humains avec des compositions tinctoriales contenant un ou plusieurs  
précurseurs pour la coloration d'oxydation, en particulier des ortho ou  
paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases  
hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Ces colorants  
15 d'oxydation, (bases d'oxydation), sont des composés incolores ou faiblement  
colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par  
un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces  
20 bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de  
coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines  
aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés  
hétérocycliques.

25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit  
par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans  
30 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances  
dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts 5 de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en 10 milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

15 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé dans le brevet US 3 251 742, les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, 20 WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions comprenant au moins un colorant d'oxydation, ou au moins un précurseur de mélanine, en association avec des enzymes du type laccase ; lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions 25 n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (unisson), sur le plan de la chromaticité (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes sans engendrer de dégradation significative des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en 5 associant au moins un colorant d'oxydation hétérocyclique convenablement sélectionné (base d'oxydation et/ou coupleur), et au moins une enzyme de type laccase.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

10

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

15

- au moins un colorant d'oxydation choisi parmi les bases d'oxydation hétérocycliques et les coupleurs hétérocycliques, et
- au moins une enzyme de type laccase,

20

ladite composition étant exempte de coupleur hétérocyclique choisi par les composés indoliques, indoliniques, les pyridines monocycliques et les phénazines et exempte de base d'oxydation hétérocyclique choisie parmi la 4,5-diamino 6-hydroxy pyrimidine et le 3,4-diamino hydroxy pyrazole.

25

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes et chromatiques. Les colorations obtenues avec la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention présentent par ailleurs une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois

30

vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

La ou les laccases utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi  
5 conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, d'origine fongique (levures, moisissures, champignons) ou d'origine bactérienne, les organismes d'origine pouvant être mono- ou pluricellulaires. La ou les laccases utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent également être  
10 obtenues par biotechnologie.

Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles que celles indiquées dans la demande de brevet FR-A-2 694 018.

15 On peut notamment citer les laccases présentes dans les extraits d'Anacardiacees tels que par exemple les extraits de *Magnifera indica*, de *Schinus molle* ou de *Pleiogynium timoriense* ; dans les extraits de Podocarpacées ; de *Rosmarinus off.* ; de *Solanum tuberosum* ; d'*Iris sp.* ; de  
20 *Coffea sp.* ; de *Daucus carota* ; de *Vinca minor* ; de *Persea americana* ; de *Catharenthus roseus* ; de *Musa sp.* ; de *Malus pumila* ; de *Gingko biloba* ; de *Monotropa hypopithys* (sucepine), d'*Aesculus sp.* ; d'*Acer pseudoplatanus* ; de *Prunus persica* et de *Pistacia palaestina*.

25 Parmi les laccases d'origine fongique, éventuellement obtenues par biotechnologie, utilisables selon l'invention, on peut citer la ou les laccases issues de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola* et de *Rhus vernicifera* telles que décrites par exemples dans les demandes de brevet FR-A-2 112 549 et EP-A-504005 ; les laccases décrites dans les demandes de  
30 brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999, dont le contenu fait partie intégrante de la présente description

comme par exemple la ou les laccases issues de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani*, de *Pyricularia orizae*, et leurs variantes. On peut également citer la ou les laccases issues de *Trametes versicolor*, de *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de 5 *Neurospora crassa*, de *Colorius versicol*, de *Botrytis cinerea*, de *Rigidoporus lignosus*, de *Phellinus noxius*, de *Pleurotus ostreatus*, d'*Aspergillus nidulans*, de *Podospora anserina*, d'*Agaricus bisporus*, de *Ganoderma lucidum*, de *Glomerella cingulata*, de *Lactarius piperatus*, de *Russula delica*, d'*Heterobasidion annosum*, de *Thelephora terrestris*, de *Cladosporium 10 cladosporioides*, de *Cerrena unicolor*, de *Coriolus hirsutus*, de *Ceriporiopsis subvermispora*, de *Coprinus cinereus*, de *Panaeolus papilionaceus*, de *Panaeolus sphinctrinus*, de *Schizophyllum commune*, de *Dichomitus squalens*, et de leurs variantes.

15 On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine fongiques, éventuellement obtenues par biotechnologie.

L'activité enzymatique des laccases utilisées conformément à l'invention et ayant la syringaldazine parmi leurs substrat peut être définie à partir de 20 l'oxydation de la syringaldazine en condition aérobie. L'unité Lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1 mmole de syringaldazine par minute à un pH de 5,5 et à une température de 30°C. L'unité U correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance de 0,001 par minute, à une longueur d'onde de 530 nm, en utilisant la syringaldazine comme 25 substrat, à 30°C et à un pH de 6,5. L'activité enzymatique des laccases de l'invention peut aussi être définie à partir de l'oxydation de la paraphénylénediamine. L'unité ulac correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance de 0,001 par minute, à une longueur d'onde 30 de 496,5 nm, en utilisant la paraphénylénediamine comme substrat (64 mM), à 30°C et à un pH de 5.

Selon l'invention, on préfère déterminer l'activité enzymatique en unités ulac.

Parmi les bases d'oxydation hétérocycliques utilisables dans la composition tinctoriale prête à l'emploi selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés 5 pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

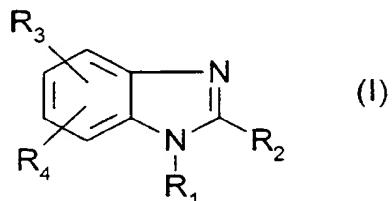
Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-10 aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide, ainsi que les dérivés pyrazolopyrimidiniques tels que la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-15 pyrimidine-3,5-diamine, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol, le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, le 2-(7-amino 20 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs 25 sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets ou demandes de brevet DE 3 843 892, DE 4 133 957, DE 4 234 886, DE 4 234 887, FR 2 733 749, FR 2 735 685, WO 94/08969 et 30 WO 94/08970, comme le 4,5-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 1-benzyl

4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 5 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les coupleurs hétérocycliques utilisables dans la composition tinctoriale prête à l'emploi selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les dérivés de benzimidazole utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

25  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  
 $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou phényle,  
 $R_3$  représente un radical hydroxyle, amino ou méthoxy,

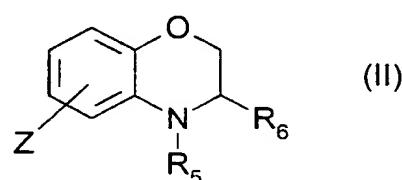
$R_4$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, méthoxy ou alkyle en  $C_1-C_4$  ;

sous réserve que :

- lorsque  $R_3$  désigne un radical amino, alors il occupe la position 4,
- 5 - lorsque  $R_3$  occupe la position 4, alors  $R_4$  occupe la position 7,
- lorsque  $R_3$  occupe la position 5, alors  $R_4$  occupe la position 6.

Parmi les dérivés de benzimidazole de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino benzimidazole, le 10 4-hydroxy 7-méthyl benzimidazole, le 4-hydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 1-butyl 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy benzimidazole, le 5-hydroxy 6-méthoxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 15 4,7-diméthoxy benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-diméthoxy benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de benzomorpholine utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à 20 l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

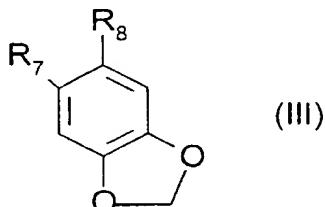
$R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$Z$  représente un radical hydroxyle ou amino.

Parmi les dérivés de benzomorpholine de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la N-méthyl 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la 6-amino 1,4-benzomorpholine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les dérivés de sésamol utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut particulièrement citer les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R<sub>7</sub> désigne un radical hydroxyle, amino, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino ou polyhydroxyalkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)amino,
- R<sub>8</sub> désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15

Parmi les dérivés de sésamol de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 2-bromo 4,5-méthylènedioxy phénol, la 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy aniline, le 2-(β-hydroxyéthyl)amino 4,5-méthylènedioxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Parmi les dérivés pyrazolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : FR 2 075 583, EP-A-119 860, EP-A-285 274, EP-A-244 160, EP-A-578 248, GB 1 458 377, US 3 227 554, US 3 419 391, US 3 061 432, US 4 500 630, US 3 725 067, US 3 926 631, US 5 457 210, JP 84/99437, JP 83/42045, JP 84/162548, JP 84/171956,

25

JP 85/33552, JP 85/43659, JP 85/172982, JP 85/190779 ainsi que dans les publications suivantes : Chem. Ber. 32, 797 (1899), Chem. Ber. 89, 2550, (1956), J. Chem. Soc. Perkin trans I, 2047, (1977), J. Prakt. Chem., 320, 533, (1978) ; dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

5

A titre de dérivés pyrazolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

- le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- 10 - le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole ,
- le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 3,6-diméthyl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- 15 - le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrrolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut 20 plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : US 5 256 526, EP-A-557 851, EP-A-578 248, EP-A-518 238, EP-A-456 226, EP-A-488 909, EP-A-488 248, et dans les publications suivantes :

- D.R. Liljegren Ber. 1964, 3436 ;
- 25 - E.J. Browne, J.C.S., 1962, 5149 ;
- P. Magnus, J.A.C.S., 1990, 112, 2465 ;
- P. Magnus, J.A.C.S., 1987, 109, 2711 ;
- Angew. Chem. 1960, 72, 956 ;
- et Rec. Trav. Chim. 1961, 80, 1075 ; dont les enseignements font partie 30 intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés pyrrolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,

5 et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés imidazolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les 10 demandes de brevets et brevets suivants : US 5,441,863 ; JP 62-279 337 ; JP 06-236 011 et JP 07-092 632, dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés imidazolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

15

- le 7,8-dicyano-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
- le 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques utilisables à titre de coupleur 20 hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet suivante : EP-A-304 001 dont l'enseignement fait partie intégrante de la présente demande.

25 A titre de dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut tout particulièrement citer :

- le pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- le 2,5-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- le 2-méthyl-6-éthoxycarbonyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- le 2-méthyl-5-méthoxyméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,

30

- le 2-ter-butyl-5-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- 2,7-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-5-one,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de pyrazolin-3,5-diones utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à 5 l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : JP 07-036159, JP 07-084348 et US 4 128 425, et dans les publications suivantes :

- L. WYZGOWSKA, Acta. Pol. Pharm. 1982, 39 (1-3), 83.
- E. HANNIG, Pharmazie, 1980, 35 (4), 231
- 10 - M. H. ELNAGDI, Bull. Chem. Soc. Jap., 46 (6), 1830, 1973
- G. CARDILLO, Gazz. Chim. Ital. 1966, 96, (8-9), 973.

dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés de pyrazolin-3,5-diones, on peut tout particulièrement citer :

- 15 - la 1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione,
- la 1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques utilisables à titre de coupleur 20 hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet JP 07 325 375 dont l'enseignement fait partie intégrante de la présente demande.

25 Parmi les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet JP 07 244 361 et dans J. Heterocycl. Chem. 16, 13, (1979).

Parmi les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques et S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les documents suivants :

- 5 - JP 07 09 84 89 ;
- Khim. Geterotsilk. Soedin, 1967, p. 93 ;
- J. Prakt. Chem., 318, 1976, p. 12 ;
- Indian J. Heterocycl. Chem. 1995, 5 (2), p. 135 ;
- Acta. Pol. Pharm. 1995, 52 (5), 415 ;
- 10 - Heterocycl. Commun. 1995, 1 (4), 297 ;
- Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), 1994, 327 (12), 825.

Le ou les colorants d'oxydation hétérocycliques, c'est à dire le ou les bases d'oxydation hétérocycliques et/ou le ou les coupleurs hétérocycliques, 15 représentent de préférence de 0,0001 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut encore 20 contenir, en plus des colorants d'oxydation hétérocycliques définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation benzénique et/ou au moins un coupleur benzénique et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

25 Parmi les bases d'oxydation benzéniques pouvant être présentes à titre additionnel dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les paraphénylenediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les orthophénylenediamines, les para-aminophénols, les orthoaminophénols, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation benzéniques représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

5

Parmi les coupleurs benzéniques pouvant être présents à titre additionnel dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs benzéniques représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

15

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

20

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

25

Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de la laccase soit suffisante. Il est généralement compris entre 4 et 11 environ, et de préférence entre 6 et 9 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou 30 alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères, 5 des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des agents 10 épaississants, des vitamines.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à 15 l'invention ne soient pas, ou实质iellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de 20 crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce cas, le ou les colorants d'oxydation hétérocycliques et éventuellement le ou les colorants d'oxydation additionnels et la ou les enzymes de type laccase sont présents au sein de la même composition prête à 25 l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématuée du ou des colorants d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres 30 kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les

cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition 5 tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres 10 kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une 15 composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation choisi parmi les bases d'oxydation hétérocycliques et les coupleurs hétérocycliques tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase, puis à procéder à leur 20 mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs 25 compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

L'exemple qui suit est destiné à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

### EXEMPLE DE TEINTURE

5

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2
Sulfate de 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine (base d'oxydation hétérocyclique)	0,65	-
Paraphénylénediamine (base d'oxydation benzénique)	-	0,20
Résorcine (couleur benzénique)	0,30	-
Monochlorhydrate de 2-méthoxy 4,5-méthylénedioxy aniline (couleur hétérocyclique)	-	0,37
Laccase issue de <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités / mg vendue par la société Sigma	1,8	1,8
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

10 (\*) : Support de teinture commun :

- Ethanol	20,0	g
- Alkyl (C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.), vendu sous la dénomination		
15 ORAMIX CG110 ® par la société SEPPIC	4,8	g M.A.
- Agent de pH q.s.		pH = 6,5

Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant

40 minutes, à une température de 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

Les cheveux ont été teints dans les nuances figurant dans le tableau ci-après :

5

EXEMPLE	Nuance obtenue
1	Blond clair acajou cuivré
2	Blond clair

Dans les compositions tinctoriales décrites ci-dessus, la laccase de *Rhus vernicifera* à 180 unités / mg, vendue par la société Sigma peut être remplacée par 1,0 g de laccase de *Pyricularia orizae* à 100 unités / mg vendue par la

10 société ICN.

**REVENDICATIONS**

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :
  - au moins un colorant d'oxydation choisi parmi les bases d'oxydation hétérocycliques et les coupleurs hétérocycliques, et
  - 10 - au moins une enzyme de type laccase,

ladite composition étant exempte de coupleur hétérocyclique choisi par les composés indoliques, indoliniques, les pyridines monocycliques et les phénazines et exempte de base d'oxydation hétérocyclique choisie parmi la 4,5-diamino 6-hydroxy pyrimidine et le 3,4-diamino hydroxy pyrazole.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la laccase est choisie parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, d'origine fongique ou d'origine bactérienne et parmi les laccases obtenues par biotechnologie.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que la laccase est d'origine végétale et choisie parmi les laccases présentes dans les extraits d'Anacardiacees ; de Podocarpacees ; de Rosmarinus off. ; de Solanum tuberosum ; d'Iris sp. ; de Coffea sp. ; de Daucus carota ; de Vinca minor ; de Persea americana ; de Catharenthus roseus ; de Musa sp. ; de Malus pumila ; de Gingko biloba ; de Monotropa hypopithys (sucepine), d'Aesculus sp. ; d'Acer pseudoplatanus ; de Prunus persica et de Pistacia palaestina.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la laccase est d'origine microbienne ou obtenue par biotechnologie.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la laccase est choisie parmi les laccases issues de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola*, de *Rhus vernicifera*, de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliothorpha thermophila*, de *Rhizoctonia solani*, de *Pyricularia orizae*, de *Trametes versicolor*, de *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de *Neurospora crassa*, de *Colorius versicol*, de *Botrytis cinerea*, de *Rigidoporus lignosus*, de *Phellinus noxius*, de *Pleurotus ostreatus*, d'*Aspergillus nidulans*, de *Podospora anserina*, d'*Agaricus bisporus*, de *Ganoderma lucidum*, de *Glomerella cingulata*, de *Lactarius piperatus*, de *Russula delica*, d'*Heterobasidion annosum*, de *Thelephora terrestris*, de *Cladosporium cladosporioides*, de *Cerrena unicolor*, de *Coriolus hirsutus*, de *Ceriporiopsis subvermispora*, de *Coprinus cinereus*, de *Panaeolus papilionaceus*, de *Panaeolus sphinctrinus*, de *Schizophyllum commune*, de *Dichomitus squalens*, et de leurs variantes.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la quantité de laccase(s) est comprise entre 0,5 et 200 Lacu pour 100 g de composition tinctoriale.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les dérivés pyrimidiniques sont choisis parmi la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, les dérivés pyrazolopyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazolopyrimidiniques sont choisis parmi la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol, le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

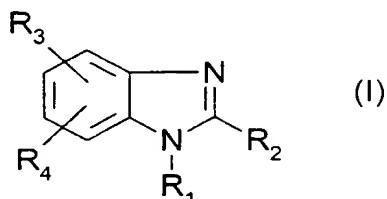
10. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazoliques sont choisis parmi le 4,5-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs hétérocycliques sont choisis parmi les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les

dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les 5 dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés de benzimidazole sont choisis parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

$R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou phényle,

15  $R_3$  représente un radical hydroxyle, amino ou méthoxy,

$R_4$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, méthoxy ou alkyle en  $C_1-C_4$  ;

sous réserve que :

- lorsque  $R_3$  désigne un radical amino, alors il occupe la position 4,

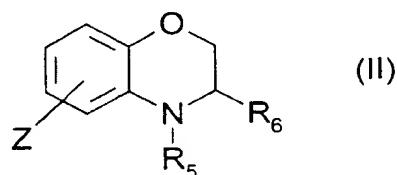
20 - lorsque  $R_3$  occupe la position 4, alors  $R_4$  occupe la position 7,

- lorsque  $R_3$  occupe la position 5, alors  $R_4$  occupe la position 6.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les dérivés de benzimidazole sont choisis le 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino benzimidazole, le 4-hydroxy 7-méthyl benzimidazole, le 4-hydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 1-butyl 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy benzimidazole, le 5-hydroxy 6-méthoxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy 1-méthyl

benzimidazole, le 4,7-diméthoxy benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-diméthoxy benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 14. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés de benzomorpholine sont choisis parmi les composés de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



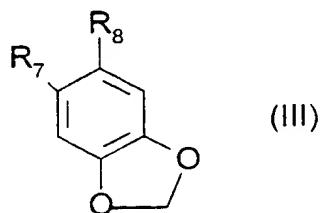
10 dans laquelle :

R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

Z représente un radical hydroxyle ou amino.

15 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés de benzomorpholine sont choisis parmi la 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la N-méthyl 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la 6-amino 1,4-benzomorpholine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 16. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés de sésamol sont choisis parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



25 dans laquelle :

- R<sub>7</sub> désigne un radical hydroxyle, amino, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino ou polyhydroxyalkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)amino,
- R<sub>8</sub> désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

5

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les dérivés de sésamol sont choisis parmi le 2-bromo 4,5-méthylènedioxy phénol, la 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy aniline, le 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4,5-méthylènedioxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

18. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazolo-azoliques sont choisis parmi :

- le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- 15 - le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole ,
- le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 3,6-diméthyl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- 20 - le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

25 19. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés pyrrolo-azoliques sont choisis parmi :

- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

30

20. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés imidazolo-azoliques sont choisis parmi :

- le 7,8-dicyano-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
- le 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,

5 et leurs sels d'addition avec un acide.

21. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques sont choisis parmi :

- le pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- le 2,5-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- le 2-méthyl-6-éthoxycarbonyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- le 2-méthyl-5-méthoxyméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- le 2-ter-butyl-5-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- 2,7-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-5-one,

15 et leurs sels d'addition avec un acide.

22. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés de pyrazolin-3,5-diones sont choisis parmi :

- la 1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione,

20 - la 1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,

et leurs sels d'addition avec un acide.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants d'oxydation hétérocycliques 25 représentent de 0,0001 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que le ou les colorants d'oxydation hétérocycliques représentent de 0,005 à 6 % en poids du 30 poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation benzénique choisie parmi les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les orthophénylénediamines, les para-aminophénols, 5 les orthoaminophénols, et leurs sels d'addition avec un acide et/ou au moins un coupleur benzénique choisi parmi les méta-phénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, et leurs sels d'addition avec un acide, et/ou au moins un colorant direct.

10 26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

15 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

20 28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 4 et 11.

25 29. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

30 30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation hétérocyclique tel que défini à l'une quelconque

des revendications 1, 7 à 24 et 26 et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

5

31. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 30 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 30.

10

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02831

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 January 1994 cited in the application see the whole document ----	1-3, 23-31
X	DATABASE WPI Week 9750 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 97-545467 XP002084903 "Composition for hair dyeing-contains laccase and developing substance consisting of e.g. 3,4-di:amino-benz-hydrazide" A see abstract & JP 09 263522 A (LION CORP) 7 October 1997 ----	1,7,29

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 1999

Date of mailing of the international search report

27/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sierra Gonzalez, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02831

## C.(Continuation)-DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 September 1992 cited in the application see the whole document ----	1-31
Y	WO 97 39727 A (RONDEAU CHRISTINE ;OREAL (FR); ZEMORI NICOLE (FR)) 30 October 1997 see the whole document ----	1-31
A	WO 97 23685 A (NOVONORDISK AS ;NOVO NORDISK BIOCHEM NORTH AME (US)) 3 July 1997 see the whole document ----	1-31
A	EP 0 728 466 A (OREAL) 28 August 1996 see the whole document -----	1-31

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02831

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2694018	A 28-01-1994	NONE		
EP 0504005	A 16-09-1992	FR 2673534 A		11-09-1992
		AT 121931 T		15-05-1995
		CA 2061826 A		09-09-1992
		DE 69202290 D		08-06-1995
		DE 69202290 T		09-11-1995
		ES 2072720 T		16-07-1995
		JP 6172145 A		21-06-1994
WO 9739727	A 30-10-1997	AU 702956 B		11-03-1999
		AU 2641797 A		12-11-1997
		CZ 9803144 A		17-02-1999
		EP 0895472 A		10-02-1999
WO 9723685	A 03-07-1997	AU 1349397 A		17-07-1997
		AU 1687797 A		17-07-1997
		EP 0870082 A		14-10-1998
		EP 0873444 A		28-10-1998
		PL 327290 A		07-12-1998
		PL 327306 A		07-12-1998
		WO 9723684 A		03-07-1997
EP 0728466	A 28-08-1996	FR 2730923 A		30-08-1996
		CN 1137374 A		11-12-1996
		JP 2710605 B		10-02-1998
		JP 8245347 A		24-09-1996
		US 5769903 A		23-06-1998

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Doc. No. Internationale No

PCT/FR 98/02831

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 cité dans la demande voir le document en entier ----	1-3, 23-31
X	DATABASE WPI Week 9750 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 97-545467 XP002084903 "Composition for hair dyeing-contains laccase and developing substance consisting of e.g. 3,4-di:amino-benz-hydrazide" A voir abrégé & JP 09 263522 A (LION CORP) 7 octobre 1997 ----	1,7,29

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sierra Gonzalez, M

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

De : de Internationale No  
PCT/FR 98/02831

**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-31
Y	WO 97 39727 A (RONDEAU CHRISTINE ;OREAL (FR); ZEMORI NICOLE (FR)) 30 octobre 1997 voir le document en entier ---	1-31
A	WO 97 23685 A (NOVONORDISK AS ;NOVO NORDISK BIOCHEM NORTH AME (US)) 3 juillet 1997 voir le document en entier ---	1-31
A	EP 0 728 466 A (OREAL) 28 août 1996 voir le document en entier -----	1-31

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document de Internationale No

PCT/FR 98/02831

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
FR 2694018 A	28-01-1994	AUCUN			
EP 0504005 A	16-09-1992	FR	2673534 A		11-09-1992
		AT	121931 T		15-05-1995
		CA	2061826 A		09-09-1992
		DE	69202290 D		08-06-1995
		DE	69202290 T		09-11-1995
		ES	2072720 T		16-07-1995
		JP	6172145 A		21-06-1994
WO 9739727 A	30-10-1997	AU	702956 B		11-03-1999
		AU	2641797 A		12-11-1997
		CZ	9803144 A		17-02-1999
		EP	0895472 A		10-02-1999
WO 9723685 A	03-07-1997	AU	1349397 A		17-07-1997
		AU	1687797 A		17-07-1997
		EP	0870082 A		14-10-1998
		EP	0873444 A		28-10-1998
		PL	327290 A		07-12-1998
		PL	327306 A		07-12-1998
		WO	9723684 A		03-07-1997
EP 0728466 A	28-08-1996	FR	2730923 A		30-08-1996
		CN	1137374 A		11-12-1996
		JP	2710605 B		10-02-1998
		JP	8245347 A		24-09-1996
		US	5769903 A		23-06-1998

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 26 JAN 2000  
WIPO PCT

18

Référence du dossier du déposant ou du mandataire OA98013/SG	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR98/02831	Date du dépôt international (jour/mois/année) 22/12/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 13/01/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB A61K7/13		
Déposant L'OREAL et al.		

<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>	
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priorité</li> <li>III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale</li> <li>VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</li> </ul>	

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 25/06/1999	Date d'achèvement du présent rapport 24.01.00
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international: Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Lindner, A N° de téléphone +49 89 2399 8640



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR98/02831

## I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initiallement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-18 version initiale

### **Revendications, N°:**

1-31 version initiale

## 2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- de la description, pages :
- des revendications, n°s :
- des dessins, feuilles :

3.  Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

#### 4. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

## 1. Déclaration

Nouveauté Oui : Revendications 1-31  
Non : Revendications

Activité inventive Oui : Revendications 1-31  
Non : Revendications

Possibilité d'application industrielle Oui : Revendications 1-31  
Non : Revendications

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/02831

2. Citations et explications

**voir feuille séparée**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**V:**

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1 = FR-A-2 694 018

D2 = DATABASE WPI, Week 7809, Derwent Publications Ltd., London, GB, AN  
78-17065A

D3 = EP-A-0 504 005

2. D1 concerne des compositions pour la teinture des cheveux comprenant une base d'oxydation et un dérivé hydroxyindolique ou hydroxyindolinique en association avec un constituant oxydant du type laccase. De telles compositions sont exclues dans les présentes revendications.
3. D2 se réfère aux compositions pour la coloration des cheveux contenant entre autres la 4,5,-diamino 6-hydroxy pyrimidine ou le 3,4-diamino hydroxypyrazole en association avec une enzyme du type laccase. Les deux composés susmentionnés sont exclus dans les présentes revendications.
4. D3 concerne des compositions pour la coloration des cheveux contenant des bases d'oxydation et des coupleurs en association avec une enzyme du type laccase. Les compositions de D3 ne contiennent pas les colorants d'oxydation hétérocycliques tels que revendiqués dans la présente demande.
5. Par conséquent, l'objet revendiqué est nouveau (article 33(2) PCT).
6. En outre, l'objet revendiqué implique une activité inventive (article 33(3) PCT) grâce au fait que les compositions revendiquées conduisent à des colorations puissantes, peu sélectives et résistantes sans engendrer de dégradation significative des fibres kératiniques.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1251  
Translation  
09600128

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference OA98013/SG	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR98/02831	International filing date (day/month/year) 22 December 1998 (22.12.98)	Priority date (day/month/year) 13 January 1998 (13.01.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K 7/13		
Applicant L'OREAL		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

TC 1700 MAIL ROOM  
NOV 13 2000  
RECEIVED

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 25 June 1999 (25.06.99)	Date of completion of this report 24 January 2000 (24.01.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/FR98/02831

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

the international application as originally filed.

the description, pages 1-18, as originally filed,

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

the claims, Nos. 1-31, as originally filed,

Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages \_\_\_\_\_

the claims, Nos. \_\_\_\_\_

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 98/02831

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-31	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-31	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-31	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

## 1. Reference is made to the following documents:

D1 = FR-A-2 694 018

D2 = DATABASE WPI, Week 7809, Derwent Publications  
Ltd., London, GB, AN 78-17065A

D3 = EP-A-0 504 005

2. D1 relates to compositions for dyeing hair comprising an oxidation base and a hydroxy-indole or hydroxy-indoline derivative in combination with a laccase type oxidizing constituent. Such compositions are excluded from the present claims.

3. D2 relates to compositions for colouring hair containing, inter alia, 4,5,-diamino 6-hydroxy pyrimidine or 3,4-diamino hydroxypyrazole in combination with a laccase type enzyme. The two above-mentioned compounds are excluded from the present claims.

4. D3 relates to compositions for colouring hair containing oxidation bases and couplers in combination with a laccase type enzyme. The compositions from D3 do not contain heterocyclic

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

oxidation colourants such as the ones claimed in the present application.

5. Therefore, the claimed subject matter is novel (PCT Article 33(2)).
6. Furthermore, the claimed subject matter involves an inventive step (PCT Article 33(3)) because the claimed compositions lead to strong colourings which are even and resistant, without causing significant damage to keratin fibres.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**